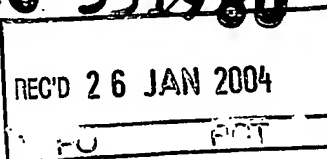


107531980

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 04 076.5

**Anmeldetag:** 31. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** 2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie enthaltende Mittel

**IPC:** C 07 D, A 01 N

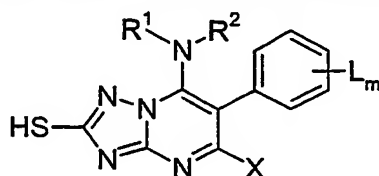
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

BEST AVAILABLE COPY

München, den 2. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

## Patentansprüche

## 1. 2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

A Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)amino;

15 m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

X Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy;

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenocycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkadienyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkynyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

25 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenkette verbunden sein können;

30 wobei R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R<sup>a</sup> substituiert sein kann:

## 2

R<sup>a</sup> Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R<sup>b</sup> tragen können:

R<sup>b</sup> Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Halogen bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> folgende Bedeutung haben:

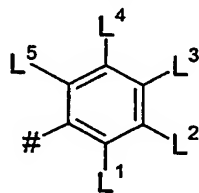
3

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl; und

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl tragen kann;

4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die durch L<sub>m</sub> substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

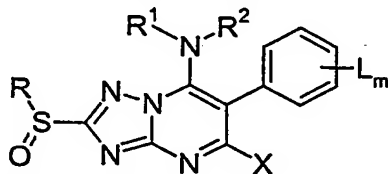
L<sup>1</sup> Fluor, Chlor, CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub>;

L<sup>2</sup>, L<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

L<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH<sub>3</sub> oder COOCH<sub>3</sub>; und

L<sup>5</sup> Wasserstoff, Fluor oder CH<sub>3</sub> bedeuten.

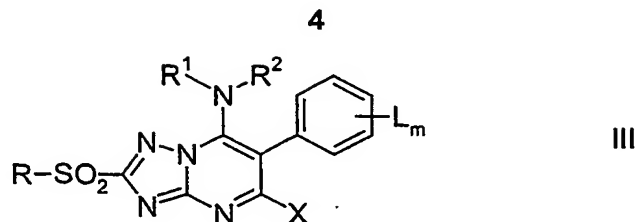
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Sulfoxiden der Formel II,



II

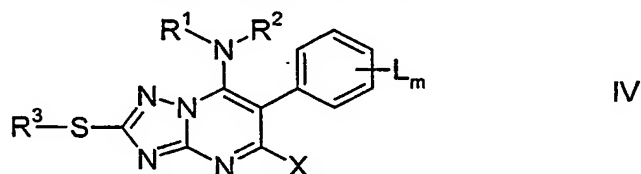
in der die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung haben und R für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe steht, mit Trifluoressigsäureanhydrid.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Sulfonen der Formel III,



in der die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung haben und R für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe steht, mit Alkalithiolaten oder mit Sulfiden M<sub>2</sub>S, wobei M für ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle oder für eine Ammoniumgruppe steht.

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Triazolopyrimidinen der Formel IV



in der R<sup>3</sup> für eine ggf. substituierte Benzylgruppe steht, mit Lewis-Säuren, wie AlCl<sub>3</sub>, in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Triazolopyrimidinen der Formel IV gemäß Anspruch 7 mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

9. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

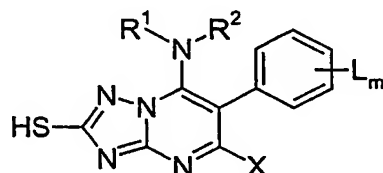
10. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-mercapto-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

15

A Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)amino;

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

20

X Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy;

25

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenocycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkadienyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkynyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

30

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenkette verbunden sein können;

35

## 2

wobei  $R^1$  und/oder  $R^2$  durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen  $R^a$  substituiert sein kann:

$R^a$  Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen  $R^b$  tragen können:

$R^b$  Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl- $C_1$ - $C_6$ -alkoxy, Aryl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

## 3

Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind 6-Phenyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein bekannt. In WO 02/088127 sind 4-Thio-triazolopyrimidine offenbart. Die in den genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

5

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

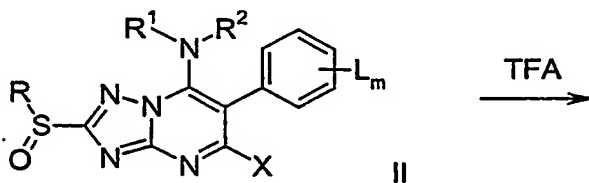
10 Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

15 Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch die Mercaptogruppe in der 2-Position des Triazolopyrimidin-Gerüsts.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von Sulfoxiden der Formel II mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFA) unter den aus J. Fluorine Chem. (1996), 159 und J. Het. Chem. (1988), 1007 bekannten Bedingungen erhalten.



25

In Formel II entspricht die Definition der Variablen der für Formel I, während die Ausgestaltung der Gruppe R eine geringere Bedeutung hat, aus praktischen Gründen sind eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, oder eine unsubstituierte oder substituierte Benzylgruppe bevorzugt.

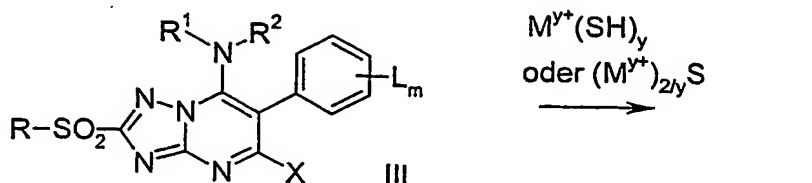
30

Ein alternativer Zugang zu den Verbindungen der Formel I geht von Sulfonen der Formel III aus. Durch Substitution der Sulfongruppe mit S<sup>2-</sup> oder SH<sup>-</sup>-Nucleophilen unter den aus J. Het. Chem. (1990), 839 und Chem. Pharm. Bull. (1976), 136 bekannten Bedingungen werden die Verbindungen der Formel I erhalten. Die Definition der Variablen in Formel III entspricht der in Formel II.

35

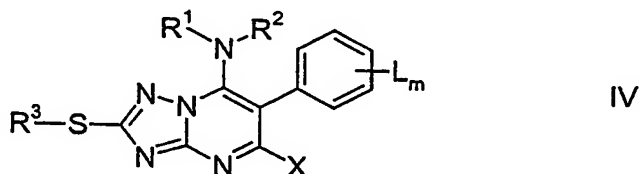


4



- 5 Dabei werden üblicherweise Thiolate  $(\text{M}^{y+})_y\text{SH}$  oder Sulfide  $(\text{M}^{y+})_{2y}\text{S}$ , wobei M für ein Kation aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle der Wertigkeit y oder für eine Ammoniumgruppe  $\text{NR}_4^+$  ( $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ) steht, verwendet. Besonders vorteilhaft werden in diesem Verfahren  $\text{NaSH} \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , insbesondere  $\text{NaSH} \times \text{H}_2\text{O}$ , eingesetzt.

Verbindungen der Formel I können auch ausgehend von Thioverbindungen der Formel IV erhalten werden.



10

- 15 In Formel IV entspricht die Definition der Variablen der für Formel I, während die Ausgestaltung der Gruppe  $\text{R}^3$  eine abspaltbare Schutzgruppe darstellt. Aus praktischen Gründen ist eine  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ - oder eine unsubstituierte oder substituierte Benzylgruppe bevorzugt [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, S.195-217 (1981); J. Org. Chem., Bd. 43, S.1197 (1978); Tetrahedron (2001), S.1897]. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IV, in denen  $\text{R}^3$  für Benzyl [IV.1], p-Acetoxybenzyl [IV.2] oder p-Methoxybenzyl [IV.3] steht.

20

- Die Umsetzung der Thioverbindungen der Formel IV, insbesondere der Formel IV.1, zu Verbindungen der Formel I erfolgt beispielsweise durch Reduktion mit Alkalimetallen, insbesondere mit Natrium, im allgemeinen in Gegenwart einer Base. Als Base kommt insbesondere flüssiger Ammoniak in Betracht, welche auch als Lösungsmittel dient. Als Lösungsmittel kommen ferner Ether, wie Tetrahydrofuran oder Alkohole, wie Ethanol oder Butanol oder Gemische davon, in Frage [vgl.: J. Chem. Soc. Perkin Trans., Bd.1, S.1421 (1977); J. Org. Chem., S.6672 (1991); DE-OS 35 45 124].

25

Ein alternativer Zugang zu Verbindungen der Formel I ausgehend von den Thioverbindungen der Formel IV, insbesondere der Formel IV.1, besteht in der Umsetzung von IV

mit Lewis-Säuren, wie  $\text{AlCl}_3$ , in einem inerten Lösungsmittel unter den aus J. Chem. Soc. Perkin Trans. Bd.1, S.1029 (1980) und JP 5-830 316 bekannten Bedingungen.

Die Abspaltung der Schutzgruppe aus IV, insbesondere aus IV.1, gelingt auch mit HF in Lösungsmitteln, wie z.B. Anisol [vgl.: Bull. Chem. Soc. Jpn., S.2164 (1967)].

Die Abspaltung der Schutzgruppe aus IV, insbesondere aus IV.2, gelingt vorteilhaft unter basischen Bedingungen, insbesondere mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, wie z.B. NaOH, [vgl.: J. Org. Chem. (1978), 1197].

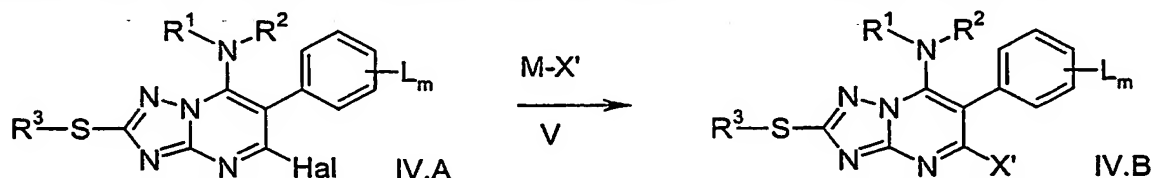
Die Schutzgruppe aus IV, insbesondere aus IV.3, wird vorteilhaft mit dem 2-Chlor-sulphenyl-3-nitropyridin/ $\text{Bu}_3\text{P}$ -System abgespalten [vgl.: Tetrahedron (2001), 1897].

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formeln II, III und IV, in denen X für Halogen steht, sind in der Literatur bekannt [vgl. WO 02/088127] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen, insbesondere Chlor, steht (Formel I.A), sind ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung.

Verbindungen I, in denen X für Cyano,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy (Formel I.B), können vorteilhaft ausgehend von Ausgangsstoffen der Formel IV, in denen X für Halogen steht (Formel IV.A) über die Verbindungen IV.B auf den nachfolgend skizzierten Routen hergestellt werden.

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -Halogenalkoxy bedeutet (Formel I.B), können vorteilhaft aus Verbindungen IV, in der X Halogen [Hal], bevorzugt Chlor bedeutet, hergestellt werden, welche Formel IV.A entsprechen.



Verbindungen IV.A werden mit Verbindungen  $\text{M-X'}$  (Formel V) zu Verbindungen IV.B umgesetzt. Verbindungen V stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe  $\text{X'}$  ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxyat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel V hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

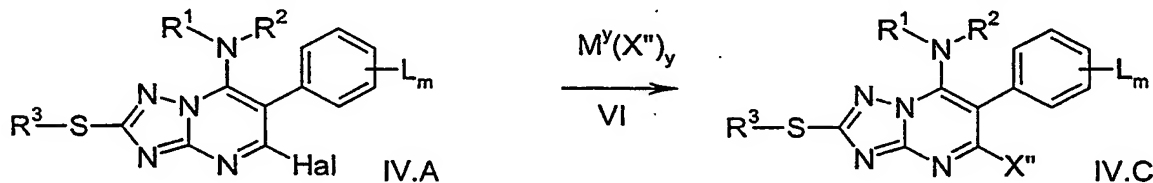
Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

- 5 Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

- 10 Die Umsetzung der Verbindungen IV.B zu Verbindungen I.B erfolgt unter den weiter oben für die Verbindungen IV (insbesondere IV.1 bis IV.3) beschriebenen Reaktionsbedingungen.

- 15 Verbindungen I, in denen X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft ausgehend von Ausgangsstoffen der Formel IV.A über die Verbindungen IV.C auf den nachfolgend skizzierten Routen hergestellt werden.

- 20 Verbindungen der Formel I.C, in denen X" C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, können durch Kuppelung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel IV.A, mit metallorganischen Reagenzien der Formel VI erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.

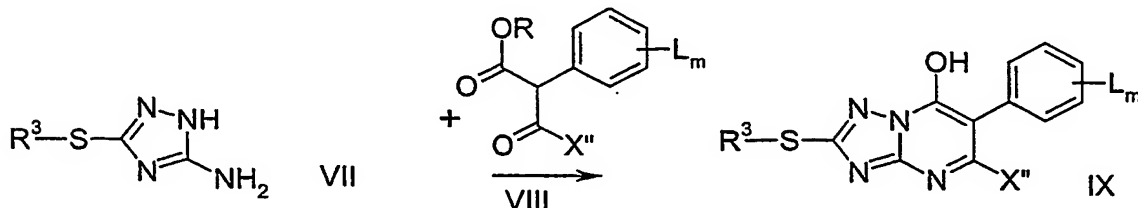


- 25 In Formel VI steht X" für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, S.733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, S.358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. S.866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, S.8267 (1993); ebenda, Bd. 33, S.413 (1992).

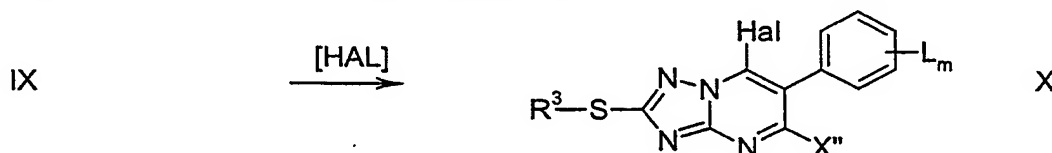
- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft auch durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

- 35 Ausgehend von Aminotriazololderivaten VII und den Ketoester VIII werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IX erhalten. In Formel VIII steht R für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere für Methyl oder Ethyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern VIIa mit X"=CH<sub>3</sub> werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Triazole

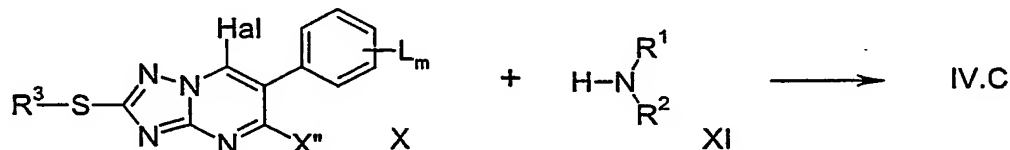
VII sind z. T. kommerziell erhältlich oder unter allgemein bekannten Bedingungen herstellbar. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen VIII erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 bekannten Bedingungen.



- 5 Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IX werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] zu 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel X umgesetzt.



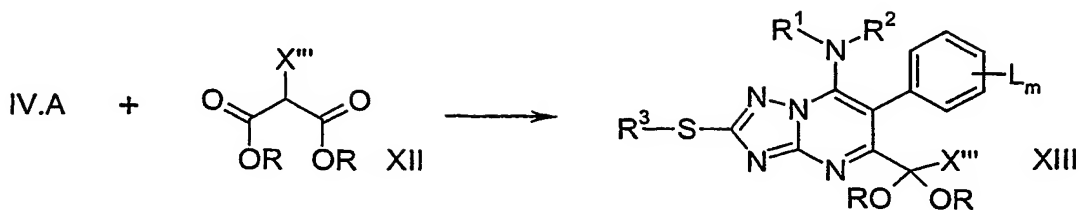
Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



- 15 Die Umsetzung von X mit Aminen XI wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO 98/46608].

- 20 Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Aminen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel XI kann als Base dienen.

- 25 Verbindungen der Formel IV.C, können alternativ auch aus Verbindungen IV.A und Malonaten der Formel XII hergestellt werden. In Formel XII bedeuten X''' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel XIII umgesetzt und zu Verbindungen IV.C decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].

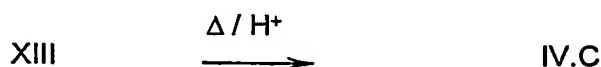


Die Malonate XII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

5

Die anschließende Verseifung des Esters XIII erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen XIII vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu IV.C bereits ganz oder teilweise erfolgen.

10



Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

15

Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

20

25

Die Oxidation der Verbindungen IV.B, bzw. IV.C zu den Sulfoxiden der Formel II, bzw. den Sulfonen der Formel III, in denen X für Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy (Formeln II.B, bzw. III.B), bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl steht (Formeln II.C, bzw. III.C), erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -40°C bis 60°C, vorzugsweise -40°C bis 40°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. Synth. Commun., Bd. 16, S.233ff. (1986); WO 02/088127].

30

Als Oxidationsmittel kommen beispielsweise anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxycarbonsäuren, wie Peressigsäure oder Perbenzoesäuren, insbesondere meta-Chlorperbenzoesäure, in Betracht.

- 5 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die
- 10 Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

- 15 Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 20 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

- 25 Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- 30 Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl,
- 35 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

- 40 Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder voll-

## 10

ständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-

## 11

pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isloxazolidinyl, 4-Isloxazolidinyl, 5-Isloxazolidinyl, 3-Isythiazolidinyl, 4-Isythiazolidinyl, 5-Isythiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isloxazolin-3-yl, 3-Isloxazolin-3-yl, 4-Isloxazolin-3-yl, 2-Isloxazolin-4-yl, 3-Isloxazolin-4-yl, 4-Isloxazolin-4-yl, 2-Isloxazolin-5-yl, 3-Isloxazolin-5-yl, 4-Isloxazolin-5-yl, 2-Isythiazolin-3-yl, 3-Isythiazolin-3-yl, 4-Isythiazolin-3-yl, 2-Isythiazolin-4-yl, 3-Isythiazolin-4-yl, 4-Isythiazolin-4-yl, 2-Isythiazolin-5-yl, 3-Isythiazolin-5-yl, 4-Isythiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;



- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5  $\text{CH}_2$ -Gruppen, z.B.  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;

Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4  $\text{CH}_2$ -Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B.  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3  $\text{CH}_2$ -Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B.  $\text{OCH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ;

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Racemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste  $\text{L}_m$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und X der Formel I.

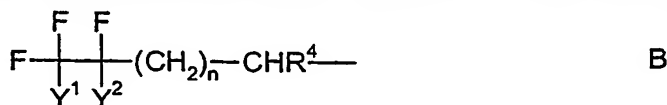
Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

## 13

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl steht.

- 5 Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>1</sup> für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder aromatischen Heterocyclus enthaltend ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S steht, der durch eine oder zwei Alkyl- oder Halogenalkylgruppen substituiert sein kann.

Verbindungen I sind besonders bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für eine Gruppe B steht



10

worin

- Y<sup>1</sup> Wasserstoff, Fluor oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoroalkyl,  
Y<sup>2</sup> Wasserstoff oder Fluor, oder  
15 Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> bilden gemeinsam eine Doppelbindung;  
n 0 oder 1 ist; und  
R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

- 20 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl steht, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>2</sup> für Methyl oder Ethyl steht.

25

Sofern R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

30

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy tragen kann oder in dem  
35 zwei benachbarte Ringglieder durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylkette verbunden sein können.

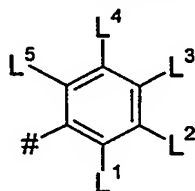
Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^1$  und  $R^2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyl-, Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Piperidinylring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, insbesondere durch 4-Methyl substituiert ist.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^1$  und  $R^2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, insbesondere durch 2-Methyl substituiert ist.

Bevorzugt werden Verbindungen I, in denen mindestens eine Gruppe L orthoständig zu der Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst steht; insbesondere solche, in denen n den Wert 1, 2 oder 3 aufweist.

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen  $L_n$  Halogen, Methyl, Ethyl,  $C_1$ -Halogenalkyl, Methoxy oder  $-C(=O)-A$ , worin A Wasserstoff, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Alkylamino oder Di- $C_1$ - $C_2$ -alkylamino bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die durch  $L_m$  substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

$L^1$  Fluor, Chlor,  $CH_3$  oder  $CF_3$ ;

$L^2, L^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

$L^3$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano,  $CH_3$  oder  $COOCH_3$ ; und

$L^5$  Wasserstoff, Fluor oder  $CH_3$  bedeuten.

Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

## 15

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

## Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor-6-chlor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,6-Difluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,6-Dichlor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor-6-methyl bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,4,6-Trifluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,6-Difluor-4-methoxy bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  Pentafluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methyl-4-fluor bedeuten und die

## 16

Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 9

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Trifluormethyl bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 10

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methoxy-6-fluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 11

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Chlor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 12

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 13

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,4-Difluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 14

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor-4-chlor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 15

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Chlor-4-fluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 16

- Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,3-Difluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,5-Difluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 5 Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,3,4-Trifluor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 19

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methyl bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 20

15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,4-Dimethyl bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 21

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Methyl-4-chlor bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 22

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2-Fluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 23

30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,6-Dimethyl bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 24

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,4,6-Trimethyl bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 25

40 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor,  $L_m$  2,6-Difluor-4-cyano bedeuten und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2,6-Difluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2-Trifluormethyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2-Trifluormethyl-5-fluor bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L<sub>m</sub> 2-Trifluormethyl-5-chlor bedeuten und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle A

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-1	H	H
A-2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-3	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-4	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-5	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A-6	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-7	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-8	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	H
A-9	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-10	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-11	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-12	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-15	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-16	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-17	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-18	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-19	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-20	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-21	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-22	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-23	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-24	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-25	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-26	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-27	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-28	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-29	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-30	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-31	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-32	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-33	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-34	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-35	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-36	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
A-37	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-38	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-39	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-40	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-41	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-42	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
A-43	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-44	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-45	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
A-46	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-47	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-48	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
A-49	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-50	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-51	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
A-52	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-53	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-54	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
A-55	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-56	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-57	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
A-58	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-59	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-60	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
A-61	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-62	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-63	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A-64	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-65	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-66	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A-67	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-68	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-69	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-70	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
A-71	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-72	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H
A-73	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
A-74	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-75	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	H
A-76	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
A-77	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-78	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	H
A-79	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
A-80	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-81	Cyclopentyl	H
A-82	Cyclopentyl	$\text{CH}_3$
A-83	Cyclopentyl	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-84	Cyclohexyl	H
A-85	Cyclohexyl	$\text{CH}_3$
A-86	Cyclohexyl	$\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-87	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	
A-88	$-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	
A-89	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	
A-90	$-(\text{CH}_2)_2\text{CHF}(\text{CH}_2)_2-$	
A-91	$-(\text{CH}_2)_3\text{CHFCH}_2-$	
A-92	$-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_2-$	
A-93	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	
A-94	$-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2-$	
A-95	$-(\text{CH}_2)_5-$	
A-96	$-(\text{CH}_2)_4-$	
A-97	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	
A-98	$-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3-$	
A-99	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Phycomyceten* und

5 *Basidiomyceten*, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

10

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 15
- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
  - *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
  - *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
  - *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
  - *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,

20

  - *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
  - *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
  - *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
  - *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
  - *Plasmopara viticola* an Reben,

25

  - *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
  - *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
  - *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
  - *Puccinia*-Arten an Getreide,
  - *Pyricularia oryzae* an Reis,

30

  - *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,

- *Septoria nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

5

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paezilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

10

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

15

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

20

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

25

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

30

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem

Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des  
5 Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraf-  
10 fine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate  
15 und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie  
20 deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

30 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol,

## 25

Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

5

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

10

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

15

20

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

25

I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

30

II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt.

## 26

Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).

5 III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

10 IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).

15 V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).

20 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).

25 VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

30

## 27

VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch  
5 feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

15

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-,  
20 Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

25 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV)  
30 verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.



Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

10

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

15

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-

20

25

30

benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlor-methylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,

- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carbox-anilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 8-tert.-Butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-ylmethyl(ethyl)(propyl)amin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, (RS)-2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-thion,  $\alpha$ -(4-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(1-cyclopropylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-[2-[2-trifluormethylpyridyl-6]-oxymethyl]-

phenyl}3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminoxymethyl]-phenyl}-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-[[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl]-phenyl)N-methoxy-carbamat,

- 5 • Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,

- 10 • Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid und 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,

- sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin- 2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbo-nyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pen-tyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid, 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methyl-benzamid, Isopropyl-2-methyl-1-[(1-p-tolyethyl)carbamoyl]-(S)-propylcarbamat, [(S)-1-[(1R)-1-(6-Fluor-1,3-benzothiazol-2-yl)ethyl]carbamoyl]-2-methylpropyl]carbaminsäure, 6-Iod-2-propoxy-3-propylchinazolin-4(3H)-on.
- 15
- 20
- 25
- 30

## Synthesebeispiele

- Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von 3-Benzylthio-5-amino-1,2,4-triazol

- 10 Eine Lösung von 0,17 mol 5-Amino-3-mercapto-1,2,4-triazol, 0,17 mol Benzylbromid und 0,17 mol NaOH in 100 ml Ethanol wurde etwa 4 Std. bei 20 - 25°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Trocknen erhielt man 31 g der Titelverbindung vom Fp. 107°C.

- 15 Beispiel 2: Herstellung von 5,7-Dihydroxy-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

- 20 Eine Mischung von 3-Benzylthio-5-amino-1,2,4-triazol (0,1 mol), Diethyl (2,4,6-trifluorphenyl)-malonat (0,1 mol) und Tributylamin (50 ml) wurde für 6 Std. auf 180°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen und Versetzen mit wässr. NaOH-Lösung (21 g in 200 ml H<sub>2</sub>O) etwa 30 min. gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen, die wässrige Phase wurde mit konz. HCl-Lösung angesäuert. Aus dem Niederschlag erhielt man nach Abfiltrieren und Trocknung 30 g der Titelverbindung vom Fp. 273°C.

25

Beispiel 3: Herstellung von 5,7-Dichlor-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

- 30 0,05 mol 5,7-Dihydroxy-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Bsp. 2) wurden in 50 ml Phosphoroxychlorid 8 Std. refluxiert. Phosphoroxychlorid destillierte dabei teilweise ab. Der Rückstand wurde in eine Dichlormethan-Wasser-Mischung gegeben. Dann wurde die organische Phase abgetrennt. Nach

Trocknung und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 18 g der Titelverbindung vom Fp. 106°C.

- 5 Beispiel 4: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-benzylthio-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

10 Eine Lösung von 10 mmol 5,7-Dichlor-2-thiomethyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Bsp. 3) in 20 ml Dichloromethan wurde unter Rühren mit einer Mischung von 4-Methylpiperidin (10 mmol), Triethylamin (10 mmol) und Dichlormethan (10 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach 16 Std. Rühren bei 20 bis 25°C mit 5 %iger HCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 4,0 g der Titelverbindung vom Fp. 147°C.

- 15 Beispiel 5: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercapto-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 1)

20 Eine Mischung von 0,5 mmol des Triazolopyrimidins aus Bsp. 4 und 1,5 mmol  $\text{AlCl}_3$  in 15 ml Benzol wurde etwa 4 Std. bei 20 - 25°C gerührt. Das Produkt wurde durch Zusatz von je 15 ml Methyl-tert. Butylether (MTBE) und Wasser ausgefällt, dann abfiltriert. Der Rückstand wurde in Acetonitril digeriert, dann abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 1,0 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C

- 25 Beispiel 6: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-methylsulfonyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

30 Eine Mischung von 5 mmol 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-thiomethyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [vgl. WO 02/088127] und 15 mmol m-Chlorperbenzoesäure (MCPA) in 20 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde etwa 12 Std. bei 20 - 25°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 2,0 g der Titelverbindung vom Fp. 206°C.

## 33

Beispiel 7: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercapto-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 2)

5 10 ml einer 20 Gew.-%igen wässr. Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wurde mit einer Lösung von 5 mmol des Sulfons aus Bsp. 6 in 10 ml Dioxan versetzt. Nach 16 Std. Rühren bei 20 - 25°C wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung erhielt man 1,3 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C.

10 Beispiel 8: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercapto-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 3)

15 Eine Suspension von 5 mmol des Sulfons aus Bsp. 6 und 6 mmol Natriumthiolat Hydrat in 15 ml Wasser wurde 1 Std. refluxiert. Nach Abkühlen wurde angesäuert, dann der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung erhielt man 1,2 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C.

Beispiel 9: Herstellung von 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-mercapto-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Methode 4)

20 Eine Lösung von 4,7 mmol 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-2-thiomethyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [vgl. WO 02/088127] und 4,7 mmol MCPA in 20 ml Chloroform wurde etwa 1 Std. bei 0°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels erhielt man 25 1,7 g des entsprechenden Sulfoxids, welches in 10 ml Trifluoressigsäureanhydrid gelöst wurde. Die Lösung wurde 1 Std. bei 40°C gerührt, dann vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wurde in 20 ml einer Mischung aus je 50 Vol.-% Methanol und Triethylamin suspendiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, getrocknet und 30 vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 1,7 g der Titelverbindung vom Fp. 194°C.

## Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

5

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

10

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen *Alternaria solani* an Tomaten

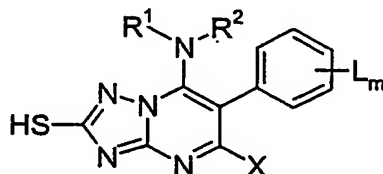
- 15 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässrigen Suspension, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff in einer Mischung von 70 % Cyclohexanon, 20 % Netzmittel und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit
- 20 einer Dichte von  $0,17 \times 10^6$  Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

### Zusammenfassung

5

2-Mercapto-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

L Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

A Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino;

15

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy;

20

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogenocycloalkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein;

25

wobei R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> gemäß der Beschreibung substituiert sein können;

30

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**